# MAGNETISCHE KERNRESONANZUNTERSUCHUNGEN AN DEN KERNEN $^{17}O$, $^{63}Cu$, $^{65}Cu$, $^{135}Ba$, $^{137}Ba$, $^{138}La$ und $^{139}La$

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Physik

der Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

**Horst Oehler**

aus Giessen

1978

78 540

# MAGNETISCHE KERNRESONANZUNTERSUCHUNGEN AN DEN KERNEN $^{17}O$, $^{63}Cu$, $^{65}Cu$, $^{135}Ba$, $^{137}Ba$, $^{138}La$ und $^{139}La$

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Physik

der Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

**Horst Oehler**

aus Giessen

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

| | |
|---|---|
| Tag der mündlichen Prüfung: | 28. September 1978 |
| Dekan: | Prof. Dr. E. Schmid |
| 1. Berichterstatter: | Prof. Dr. O. Lutz |
| 2. Berichterstatter: | Prof. Dr. H. Krüger |

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung ..... 2

2. Meßmethodik ..... 4

3. Messung von Frequenzverhältnissen ..... 11

3.1. Messung des Verhältnisses der Larmorfrequenzen zweier Isotope desselben Elements..... 11

3.2. Messung von Larmorfrequenzverhältnissen bezüglich eines Standardkerns..... 13

3.3. Messung des Verhältnisses der Kernquadrupolresonanzfrequenzen der Bariumisotope $^{135}Ba$ und $^{137}Ba$.. 16

4. Chemische Verschiebungen und Isotopieeffekte..... 17

4.1. Chemische Verschiebung und Isotopieeffekt von Barium und Lanthan..... 17

4.2. Chemische Verschiebung und Isotopieeffekt von $^{17}O$ und $^{2}H$ in Wasser..... 20

4.3. Chemische Verschiebungen von Kupfer..... 25

5. Magnetische Kerndipolmomente..... 27

6. Magnetische Abschirmkonstanten..... 30

7. Hyperfeinstrukturanomalien..... 33

8. Linienbreiten und Kernquadrupolmomente..... 36

9. Indirekte Spin - Spin Kopplung zwischen Kupfer und Phosphor..... 43

10. Zusammenfassung..... 46

11. Literaturverzeichnis..... 49

## 1. Einleitung

Nach der Entdeckung der magnetischen Kernresonanzmethode durch Bloch et al. (Ref. 1) und Purcell et al. (Ref. 2) wurden die Resonanzsignale vieler Kerne beobachtet, wobei insbesondere die magnetischen Kerndipolmomente bestimmt wurden. Durch experimentelle und methodische Verbesserungen konnte die Meßgenauigkeit inzwischen wesentlich gesteigert werden. Dabei wurden die frühen Messungen wegen damals noch nicht erkennbarer systematischer Fehler nicht immer bestätigt.

Schwache Kernsignale mit großen Linienbreiten sind auch heute noch schwer zu messen. Kernresonanzdaten solcher Kerne sind deshalb oft nur mit relativ geringer Genauigkeit bekannt. Durch Verbesserungen am Probenkopfsystem des verwendeten Kernresonanzspektrometers war es möglich, solche Signale in vertretbarer Meßzeit mit akzeptablem Signal/Rausch - Verhältnis zu beobachten. In der vorliegenden Arbeit wurden Kernresonanzexperimente für solche Kerne aus verschiedenen Gruppen des Periodensystems der Elemente durchgeführt.

Bei der Ib-Gruppe sind bisher nur $^{107}Ag$ und $^{109}Ag$ eingehend untersucht worden (Ref. 3-7), während für $^{197}Au$ nur eine Arbeit an $Au_xAg_{1-x}$ bekannt ist (Ref. 8 ). Für Kupfer mit den beiden stabilen Isotopen $^{63}Cu$ und $^{65}Cu$ wurden bisher in Lösungen Resonanzlinien wegen großer Linienbreiten nur von Kupferhalogeniden und Kupfercyanokomplexen beobachtet (Ref.9-12).

An den Erdalkalielementen sind nur eine geringe Zahl von Untersuchungen mit der Kernresonanzmethode bekannt : $^{9}Be$ (Ref.13-16 ), $^{25}Mg$ (Ref.17 - 22), $^{43}Ca$ (Ref.21,23,24), $^{87}Sr$ (Ref.25,26 ),

und $^{135}Ba$ und $^{137}Ba$ (Ref. 27). Die Ursache ist das schwache Kernsignal wegen der kleinen gyromagnetischen Verhältnisse und der geringen Häufigkeit im natürlichen Isotopengemisch. Bei Barium werden zusätzlich breite Resonanzlinien beobachtet.

Bei den Erdmetallen sind Kernresonanzdaten von $^{45}Sc$ (Ref.28, 29 ), $^{89}Y$ (Ref.30,31 ) und $^{139}La$ (Ref.32-38) teilweise mit guter Genauigkeit bekannt, während für den natürlich vorkommenden (u,u)-Kern $^{138}La$ nur unsichere Daten vorliegen (Ref.39 ). In der IIIb- Gruppe deutet sich weiterhin an $^{45}Sc$ und $^{89}Y$ ein ungewöhnliches Verhalten des $H_2O$ - $D_2O$ Lösungsmittelisotopieeffektes an (Ref.28,31).

In der vorliegenden Arbeit wurden systematische Kernresonanzuntersuchungen an Kupfer, Barium und Lanthan vorgenommen, wobei magnetische Momente, chemische Verschiebungen, Isotopieeffekte, magnetische Abschirmkonstanten, Hyperfeinstrukturanomalien und Verhältnisse von Quadrupolmomenten bestimmt werden konnten. Ein weiterer Isotopieeffekt wurde an $^{17}O$ in Wasser untersucht. Dabei wurde das magnetische Moment von $^{17}O$ in Wasser genau gemessen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind teilweise veröffentlicht (Ref.40,41) bzw. wurden zur Veröffentlichung angenommen (Ref. 42-44).

## 2. Meßmethodik

Während Sauerstoff nur ein natürlich vorkommendes stabiles Isotop aufweist, das mit der kernmagnetischen Resonanzmethode untersucht werden kann, besitzen die Elemente Kupfer, Barium und Lanthan jeweils zwei solcher Isotope. Die für Kernresonanzuntersuchungen wesentlichen Daten dieser Kerne und die Daten von Kernen, die als Standardkerne benutzt wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die in dieser Tabelle angegebene Nachweisempfindlichkeit ist definiert als Quotient der Signalamplitude des betreffenden Kerns und der Signalamplitude des Protons bei gleichem Magnetfeld in 1 molaler wäßriger Lösung unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenhäufigkeit. Relaxationszeiten bleiben außer acht.

Die Messungen wurden mit einem Vielkernimpulsspektrometer SXP 4-100 der Firma Bruker durchgeführt. Abbildung 1 zeigt ein Blockschaltbild der Apparatur. Der 15"-Hochauflösungsmagnet BE 38 der gleichen Firma wurde bei einem Magnetfeld von 2.114 T mit einer externen $^{1}$H-Kernresonanzregelprobe bei 90 MHz stabilisiert. Die durch die freien Induktionsabfälle induzierte Spannung wurde in einen on-line Rechner B-NC 12 digitalisiert, akkumuliert und fouriertransformiert. Zur Untersuchung temperaturabhängiger Effekte konnte mit einer Temperiereinheit B-ST 100/700 bei variablen Temperaturen gemessen werden.

Die Messungen wurden in zylinderförmigen Proben mit einem Außendurchmesser von 10 mm durchgeführt. Das durchschnittliche Probenvolumen betrug etwa 1 ml.

| Kern | Natürliche Häufigkeit in % | Spin | Larmorfrequenz in MHz bei 2.114 Tesla | Kernquadrupolmoment in $10^{-24}$ $cm^2$ (Ref.45) | Nachweisempfindlichkeit in 1 molaler wäßriger Lösung (Proton = 1) |
|---|---|---|---|---|---|
| $^{2}H$ | 0.015 | 1 | 13.816 | 0.0028 | $9.6 \cdot 10^{-3}$ *) |
| $^{11}B$ | 80.42 | 3/2 | 28.877 | 0.041 | $1.2 \cdot 10^{-3}$ |
| $^{17}O$ | 0.037 | 5/2 | 12.201 | - 0.026 | $9.8 \cdot 10^{-8}$ |
| $^{23}Na$ | 100.0 | 3/2 | 23.807 | 0.10 | $8.4 \cdot 10^{-4}$ |
| $^{35}Cl$ | 75.53 | 3/2 | 8,818 | - 0.10 | $3.2 \cdot 10^{-4}$ |
| $^{63}Cu$ | 69.09 | 3/2 | 23.865 | - 0.211 | $5.9 \cdot 10^{-4}$ |
| $^{65}Cu$ | 30.91 | 3/2 | 25.564 | - 0.195 | $3.2 \cdot 10^{-4}$ |
| $^{135}Ba$ | 6.59 | 3/2 | 8,942 | 0.18 | $2.9 \cdot 10^{-6}$ |
| $^{137}Ba$ | 11.32 | 3/2 | 10.002 | 0.28 | $7.1 \cdot 10^{-6}$ |
| $^{138}La$ | 0.09 | 5 | 11.876 | 0.51 | $7.4 \cdot 10^{-7}$ |
| $^{139}La$ | 99.91 | 7/2 | 12.714 | 0.22 | $5.4 \cdot 10^{-4}$ |

*) $^{2}H$ Amplitude in $D_2O$ bezogen auf $^{1}H$ in $H_2O$

Tabelle 1 : Wichtige Kernresonanzdaten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Kerne.

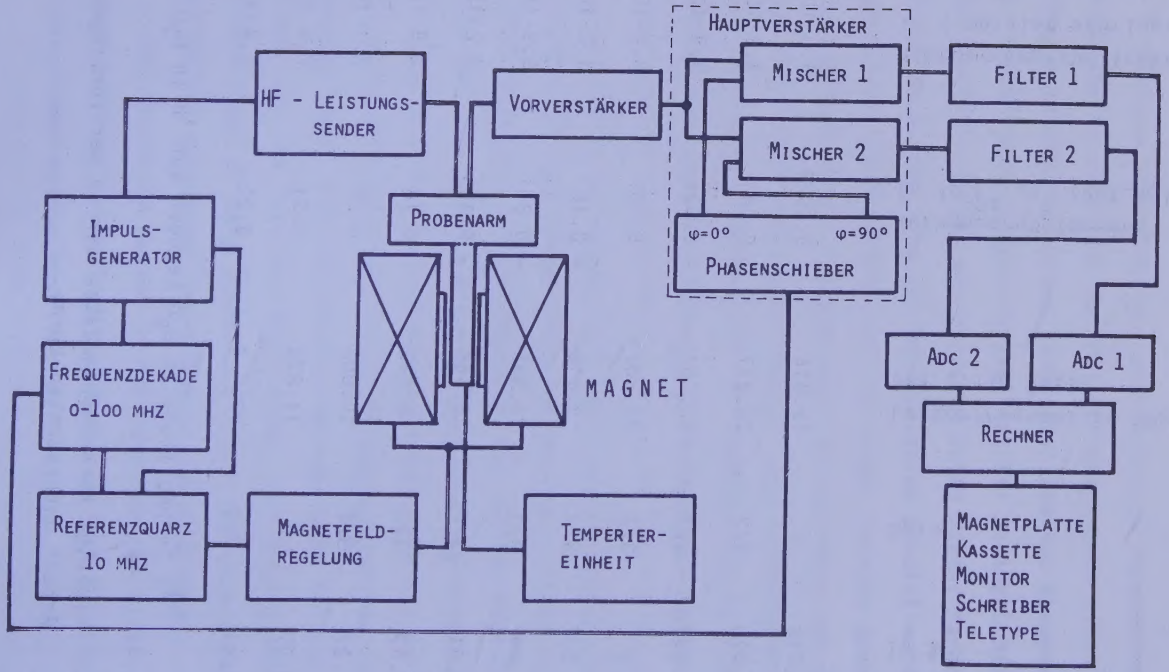


Abbildung 1 : Blockschaltbild der verwendeten Apparatur.

Bei einer Reihe von Messungen, insbesondere bei den schwachen Signalen von Barium und Lanthan wurde das Quadraturverfahren zur Verringerung der Meßzeit benutzt (z.B.Ref.46) Die bei Anwendung eines solchen Verfahrens infolge schwer vermeidbarer Fehljustierungen entstehenden Störresonanzen (Ref.47 ) wurden mit einem von Parks und Johannesen (Ref. 48 ) vorgeschlagenen Algorithmus minimiert. Dieser Algorithmus wurde neben weiteren Programmänderungen in das zugehörige Datenerfassungs- und Fouriertransformationsprogramm BR 207602 Mz der Firma Bruker eingefügt, was wegen beschränkter Speicherkapazität erhebliche Änderungen dieses Programms zur Folge hatte.

Die Beobachtung breiter Resonanzlinien mit geringen Signalintensitäten ist immer noch schwierig, da akustische Resonanzen bei Frequenzen unterhalb von etwa 12 MHz stark auftreten. Die Verfahren zur Unterdrückung solcher sogenannter Kopfresonanzen, wie sie z.B. von Speight et al.(Ref.49) angegeben werden, lassen sich nicht verallgemeinern. Zur Beobachtung der breiten Signale der Kerne $^{135}Ba$, $^{137}Ba$ und $^{138}La$ mußten deshalb umfangreiche Voruntersuchungen mit verschiedenen Arten von Probenkopfmodifikationen durchgeführt werden, bis ein geeigneter Probenkopf gefunden wurde, mit dem diese Signale in vernünftiger Meßzeit beobachtet und systematisch untersucht werden konnten.*). Der verwendete Probenkopf hatte bei 10 MHz eine Totzeit von weniger als 100µsec.

Typische magnetische Kernresonanzsignale der Kerne $^{135}Ba$, $^{137}Ba$, $^{138}La$ und $^{139}La$ sind in den Abbildungen 2 und 3 gezeigt.

---

*)Ich danke der Firma Bruker, Karlsruhe, für hilfreiche Ratschläge und für die Überlassung von Materialien.

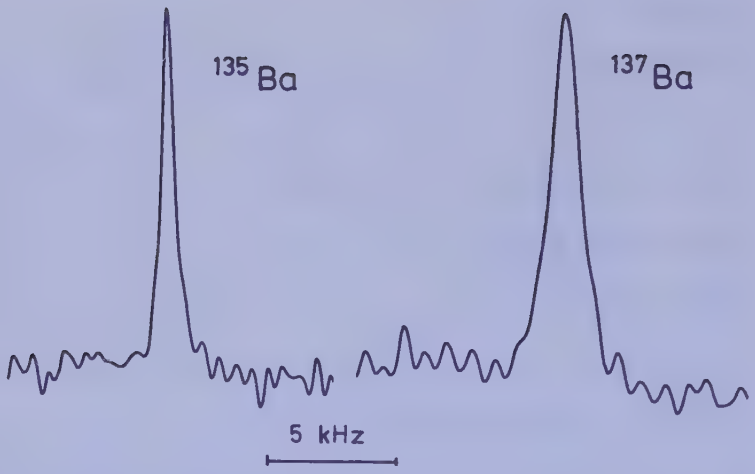


Abbildung 2 : Magnetische Kernresonanzsignale beider Bariumisotope in 0.5 molaler Lösung von $BaCl_2$ in $H_2O$ bei 8.94 MHz bzw. 10.00 MHz. Die Meßzeit für jeweils 50000 Pulse betrug 25 min.(Quadraturmessung)

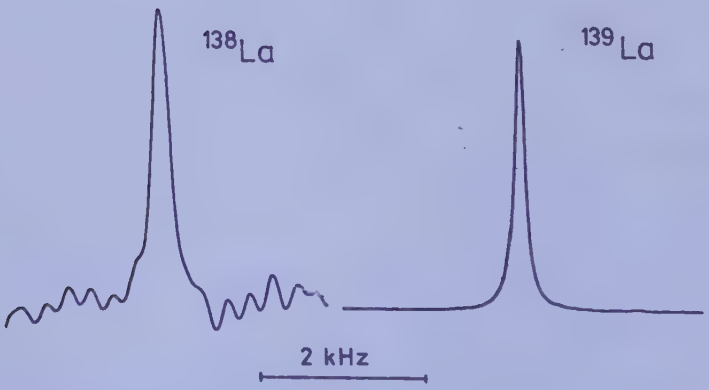


Abbildung 3 : Magnetische Kernresonanzsignale beider Lanthanisotope in 0.6 molaler Lösung von $LaCl_3$ in $D_2O$ bei 11.88 MHz bzw. 12.71 MHz. Die Meßzeit für 150000 Pulse für das $^{138}La$ Signal betrug 75 min und für 100 Pulse für das $^{139}La$ Signal 3 sec. (Quadraturmessung)

Bei abgeschaltetem Magnetfeld ist es möglich, mit der beschriebenen Apparatur Kernquadrupolresonanzspektroskopie mit der Fouriermethode zu betreiben (Ref.50). In pulverförmigen $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ waren Kernquadrupolresonanzsignale beider Bariumisotope beobachtbar. Die bei (297 ± 1)K erhaltenen Signale sind in Abbildung 4 gezeigt.

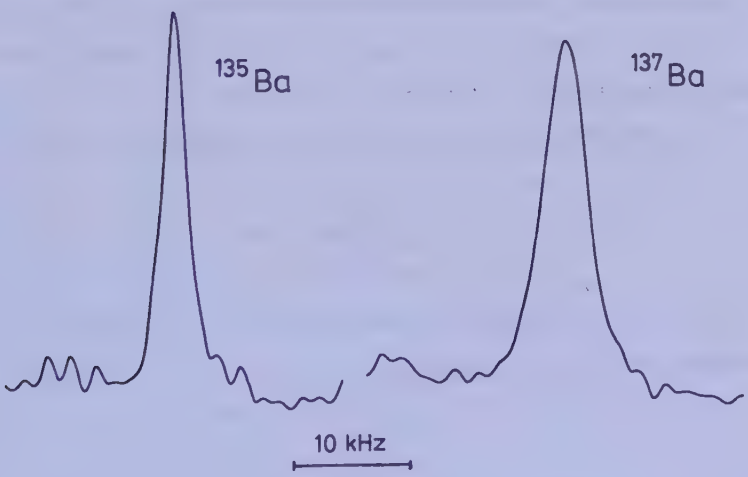


Abbildung 4 : Kernquadrupolresonanzsignale beider Bariumisotope bei 10.61 MHz bzw. 16.32 MHz in pulverförmigen $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ bei (297 ± 1)K. Die Meßzeit für jeweils 50 000 akkumulierte Pulse betrug 25 min. (Quadraturmessung)

Die im folgenden dargestellten Messungen wurden alle im natürlichen Isotopengemisch durchgeführt.

Die chemische Verschiebung wird angegeben als:

$$\delta = (\nu_{Probe} - \nu_{Referenz}) / \nu_{Referenz}$$

Ein positiver Wert entspricht einer Verschiebung der Resonanzlinie zu höherer Frequenz bei konstantem Magnetfeld. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt dabei in ppm.

Suszeptibilitätskorrekturen wurden nicht durchgeführt, da sie gegenüber anderen Fehlern vernachlässigbar sind.

Die Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, bei einer Temperatur von (298 ± 2) K durchgeführt.

Für den Fehler wird die Standardabweichung angegeben:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}$$

n ist dabei die Zahl der Einzelmessungen, $x_i$ ist der Einzelmeßwert und $\bar{x}$ ist der Mittelwert.

## 3. Messung von Frequenzverhältnissen

### 3.1. Messung des Verhältnisses der Larmorfrequenzen zweier Isotope desselben Elements

Die Elemente Kupfer, Barium und Lanthan besitzen jeweils zwei natürlich vorkommende Isotope, die Untersuchungen mit der magnetischen Kernresonanzmethode zugänglich sind, nämlich $^{63}Cu$, $^{65}Cu$, $^{135}Ba$, $^{137}Ba$, $^{138}La$ und $^{139}La$. Die für Kernresonanzuntersuchungen wesentlichen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Larmorfrequenzen jedes dieser Isotopenpaare sind derart benachbart, daß die Beobachtung beider mit der beschriebenen Apparatur abwechselnd, ohne apparativen Umbau, nur durch Nachstimmen des Spektrometers möglich war. Die in Tabelle 2 aufgeführten Ergebnisse dieser Messungen sind Mittelwerte von jeweils mindestens 40 Einzelmessungen, die an 4 verschiedenen Tagen durchgeführt worden sind.

Ein Vergleich mit den in dieser Tabelle ebenfalls angegebenen Ergebnissen früherer Messungen zeigt eine gute Übereinstimmung im Rahmen der Meßgenauigkeit. Die Genauigkeit konnte jedoch in allen Fällen deutlich verbessert werden, was beispielsweise für die Ermittlung von Hyperfeinstrukturanomalien wichtig ist.

Für die Kupferisotope wurden die Larmorfrequenzverhältnisse in zwei Verbindungen, die eine chemische Verschiebung von 82.6ppm (s.Tabelle 5) haben, gemessen. Diese stimmen im Rahmen des Fehlers von $2.7 \cdot 10^{-7}$ überein, d.h. der primäre Isotopieeffekt der Abschirmung ist kleiner als dieser Wert.

| Kernpaar $(X_1),(X_2)$ | Larmorfrequenzverhältnis $\nu(X_1) / \nu(X_2)$ | Autoren | Substanz | Typische Linienbreite in Hz $\Delta\nu(X_1)$ | $\Delta\nu(X_2)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $^{63}Cu$, $^{65}Cu$ | 0.933 523 15(25) | eigene Messung | 0.1m $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ in $CH_3CN$ | 540 | 470 |
| $^{63}Cu$, $^{65}Cu$ | 0.933 523 15(8) | eigene Messung | 0.08m $Cu[P(OCH_3)_3]_4ClO_4$ in $P(OCH_3)_3$ | 115 | 100 |
| $^{63}Cu$, $^{65}Cu$ | 0.933 523 2(6) *) | Locher (Ref.51) | verschiedene Kupferhalogenidpulver und $CuRh_2Se_4$ Pulver | 500 - 4000 | 500 - 3300 |
| $^{135}Ba$, $^{137}Ba$ | 0.893 954 2(48) | eigene Messung | 0.5m $BaCl_2$ in $H_2O$ | 650 | 1470 |
| $^{135}Ba$, $^{137}Ba$ | 0.893 91(6) | Walchli et al. (Ref.27) | $BaCl_2$ in $H_2O$ ;gesättigte Lösung u. angereicherte Probe. | 2500 | 2500 |
| $^{138}La$, $^{139}La$ | 0.934 067 4(18) | eigene Messung | 0.6m $LaCl_3$ in $D_2O$ und $H_2O$ **) | 375 | 190 |
| $^{138}La$, $^{139}La$ | 0.934 07(3) | Sogo et al.(Ref.39) | keine Angabe | keine Angabe | |

*) Fehler ist Standardabweichung des Mittelwertes

**) Zusammensetzung: 1.15 mol% $LaCl_3$ , 8.05 mol% $H_2O$ , 90.8 mol% $D_2O$

Tabelle 2 : Verhältnisse der Larmorfrequenzen der untersuchten Isotopenpaare in definierter chemischer Umgebung. Der Fehler der eigenen Meßwerte ist die Standardabweichung.

## 3.2. Messung von Larmorfrequenzverhältnissen bezüglich eines Standardkerns

Zur Bestimmung der magnetischen Momente der Kerne $^{17}O$, $^{63}Cu$, $^{65}Cu$, $^{135}Ba$, $^{137}Ba$, $^{138}La$ und $^{139}La$ wurde das Verhältnis der Larmorfrequenzen eines der Isotope jeden Elements und eines möglichst in der Frequenz benachbarten, bereits genau untersuchten Referenzkerns gemessen. Dies waren $^{2}H$ für $^{17}O$ und $^{139}La$, $^{35}Cl$ für $^{135}Ba$ und die Kerne $^{23}Na$ und $^{11}B$ für $^{63}Cu$. Die Larmorfrequenzen des zu untersuchenden Kerns und des Referenzkerns konnten jeweils ohne apparativen Umbau, nur durch Nachstimmen des Spektrometers beobachtet werden. Mindestens 40 Einzelverhältnisse wurden an 4 verschiedenen Tagen bestimmt. In den Tabellen 3 und 4 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Da für die Kupferuntersuchungen eine Probe mit geringer Linienbreite benutzt werden sollte, konnte keine wäßrige Cu(I)-halogenidlösung verwendet werden (Ref. 10). In der genannten Probe wurde die $^{63}Cu$-und die $^{11}B$-Resonanz beobachtet. Als weiterer Referenzkern ist $^{23}Na$ geeignet. Hierzu wurde die $^{23}Na$-Resonanz in einer zweiten Probe durch Probenwechsel beobachtet.

Der Vergleich mit früheren Messungen zeigt bei Kupfer und Lanthan eine Übereinstimmung im Rahmen des Fehlers, während der Wert $\nu(^{135}Ba)/\nu(^{35}Cl)$ von Walchli et al.(Ref.27) außerhalb der Fehlerschranken liegt. Der Wert $\nu(^{63}Cu)/\nu(^{23}Na)$ von Walchli (Ref. 52) kann wegen paramagnetischer Zusätze in der von ihm benutzten Probe nicht direkt verglichen werden.

| Kernpaar $(X_1),(X_2)$ | Larmorfrequenzverhältnis $\nu(X_1)/\nu(X_2)$ | Autoren | Substanz | Typische Linienbreite in Hz $\Delta\nu(X_1)$ | $\Delta\nu(X_2)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $^{63}Cu$, $^{11}B$ | 0.826 439 06(34) | eigene Messung | 0.1m $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ in $CH_3CN$ | 540 | 14 |
| $^{63}Cu$, $^{23}Na$ | 1.002 401 77(27) | eigene Messung | $^{63}Cu$ in 0.1m $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ in $CH_3CN$<br>$^{23}Na$ in 1m NaCl in $D_2O$ | 540 | 21 |
| $^{63}Cu$, $^{23}Na$ | 1.002 2(2) | Pound (Ref.53) | $^{63}Cu$ in $CuCl_2$ Pulver<br>$^{23}Na$ in NaBr Pulver | 5000 | keine Angabe |
| $^{135}Ba$, $^{35}Cl$ | 1.013 929 9(24) | eigene Messung | 0.5 m $BaCl_2$ in $H_2O$ | 650 | 18 |
| $^{135}Ba$, $^{35}Cl$ | 1.013 87(2) | Walchli et al. (Ref.27) | $BaCl_2$ in $H_2O$;gesättigte Lösung u. angereicherte Probe. | 2500 | keine Angabe |
| $^{139}La$, $^{2}H$ | 0.920 198 4(3) | eigene Messung | 0.6m $LaCl_3$ in $D_2O$ und $H_2O$ *) | 190 | 6 |
| $^{139}La$, $^{2}H$ | 0.920 25(6) | Sheriff et al. (Ref.33) | $LaCl_3$ + $CuCl_2$; $D_2O$ + $NiCl_2$ | keine Angaben | |

*) Zusammensetzung : 1.15 mol% $LaCl_3$ , 8.05 mol% $H_2O$ und 90.8 mol% $D_2O$

Tabelle 3 : Verhältnisse der Larmorfrequenzen der untersuchten Kerne und des jeweiligen Referenzkerns. Der Fehler der eigenen Messung ist die Standardabweichung.

Das Verhältnis der Larmorfrequenzen der Kerne $^{17}O$ und $^{2}H$ wurde in reinem Wasser für eine Reihe von Proben, die einen unterschiedlichen $^{2}H$-Gehalt aufwiesen, durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind zusammen mit Ergebnissen einer früheren Untersuchung von Uhl (Ref.54) in Tabelle 4 zusammengestellt.

| $^{2}H$-Gehalt in % | Larmorfrequenzverhältnis $\nu(^{17}O)/\nu(^{2}H)$ Eigene Messung | Uhl (Ref.54) |
|---|---|---|
| 99.8 | 0.883 117 64(6) | 0.883 117 42(32) |
| 82.4 | 0.883 117 75(8) | - |
| 64.2 | 0.883 118 39(7) | - |
| 45.0 | 0.883 118 57(12) | - |
| 32.0 | 0.883 119 06(14) | - |
| 15.4 | 0.883 119 75(11) | - |
| 5.0 | 0.883 120 11(13) | - |
| 1.0 | - | 0.883 120 35(42) |
| 0.7 | 0.883 120 40(16) | - |

Tabelle 4 : Verhältnis der Larmorfrequenzen $^{17}O$ und $^{2}H$ in Wasser mit unterschiedlichem $^{2}H$-Gehalt. Der Fehler ist die Standardabweichung.

Ein weiterer Wert für das Larmorfrequenzverhältnis von $^{17}O$ und $^{2}H$ liegt von Alder und Yu (Ref.55) vor. Sie beobachteten die $^{17}O$-Resonanz in $H_2O$ und die $^{2}H$-Resonanz in $D_2O$ und fanden den Wert: $\nu(^{17}O)/\nu(^{2}H) = 0.883\ 13(4)$. Dieser deutlich ungenauere Wert stimmt im Rahmen des Fehlers gleichfalls mit den Werten in Tabelle 4 überein.

## 3.3. Messung des Verhältnisses der Kernquadrupolresonanzfrequenzen der Bariumisotope $^{135}Ba$ und $^{137}Ba$

Neben den Larmorfrequenzen in wäßriger Lösung konnten die Kernquadrupolresonanzfrequenzen beider Bariumisotope $^{135}Ba$ und $^{137}Ba$ in pulverförmigen $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ mit der beschriebenen Apparatur bei abgeschaltetem Magnetfeld beobachtet werden. Die Resonanzfrequenzen bei (297 ± 1)K lagen bei 10.61 MHz für $^{135}Ba$ und bei 16.32 MHz für $^{137}Ba$ in Übereinstimmung mit Messungen von Volkov (Ref.56). Besonderes Augenmerk kam bei den Messungen der Kernquadrupolresonanzfrequenzen der Einstellung des Temperaturgleichgewichtes mit der Umgebung zu. Für das Verhältnis der Kernquadrupolresonanzfrequenzen wurde folgender Wert gemessen:

$$\nu_Q(^{137}Ba)/\nu_Q(^{135}Ba) = 1.538\,49(10)$$

Dieser Wert ist der Mittelwert von 14 Einzelmessungen, die an 2 verschiedenen Tagen durchgeführt wurden. Die Linienbreite der Resonanzlinien betrug dabei 3.7 kHz beim $^{135}Ba$ und 7.5 kHz beim $^{137}Ba$ (s.Abbildung 4). Das Verhältnis der Kernquadrupolmomente ist wegen des gleichen Spins (3/2) beider Bariumisotope gleich dem gemessenen Wert für das Verhältnis der Kernquadrupolresonanzfrequenzen.

Ein Vergleich mit früheren, ungenaueren Werten für dieses Verhältnis von Volkov (Ref.56), der ebenfalls die Quadrupolresonanzfrequenzen gemessen hat, und von Williams et al. (Ref.57) und von Nakamura et al. (Ref.58), die eine Proton - Barium Doppelresonanzmethode benutzt haben, zeigt Übereinstimmung im Rahmen des Fehlers.

## 4. Chemische Verschiebungen und Isotopieeffekt

Die Larmorfrequenz eines Kerns hängt von der chemischen Umgebung und damit von einer Reihe von Parametern ab, wie z.B. von der Art und der Konzentration eines Salzes in einer Lösung. Die Größe solcher Effekte nimmt in der Regel mit steigender Ordnungszahl innerhalb einer Gruppe des Periodensystems zu (z.B. Ref. 59 ). Die Lage der Resonanzlinie kann weiterhin durch das Lösungsmittel selbst beeinflußt werden. Ein solcher Einfluß wird auch beobachtet beim Übergang von $H_2O$ zu $D_2O$ als Lösungsmittel (Ref. 60 ). Dieser sekundäre intermolekulare Isotopieeffekt nimmt in der Regel ebenfalls innerhalb einer Gruppe des Periodensystems mit zunehmender Ordnungszahl zu.

Die genaue Untersuchung solcher Einflüße ermöglicht es, z.B. bei der Bestimmung der magnetischen Momente den Einfluß einiger Parameter zu eliminieren.

### 4.1. Chemische Verschiebung und Isotopieeffekt von Barium und Lanthan

Am $^{135}Ba$ und am $^{139}La$ wurde die chemische Verschiebung der Resonanzlinie als Funktion der Konzentration verschiedener Salze in wäßriger Lösung gemessen. Jeweils mindestens 8 Frequenzdifferenzen liegen einem Meßpunkt zu Grunde.

Abbildung 5 zeigt die chemische Verschiebung der $^{135}Ba$-Resonanzlinie in Abhängigkeit der Salzkonzentration. Wegen der großen Linienbreiten von mehr als 600 Hz und der geringen Signalintensität der $^{135}Ba$-Resonanz ist die Meßgenauigkeit auf $5 \cdot 10^{-6}$ beschränkt. Innerhalb dieser Fehlerschranke ist

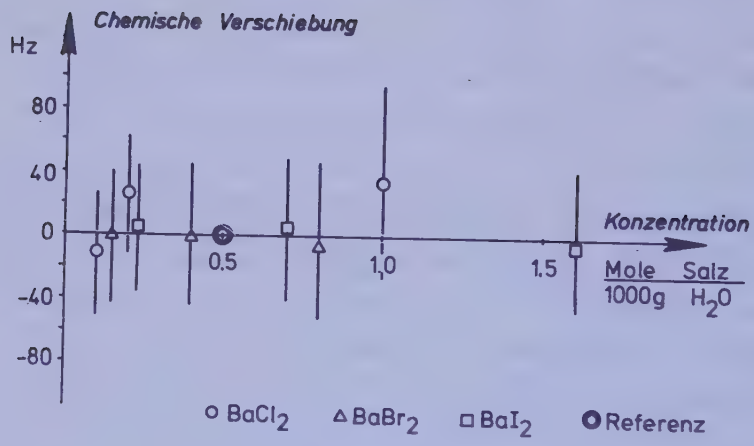


Abbildung 5 : Chemische Verschiebung der $^{135}$Ba-Resonanzlinie bei 8,94 MHz in Abhängigkeit der Salzkonzentration in wäßriger Lösung. Der Fehler ist die Standardabweichung.

ist keine Konzentrationsabhängigkeit beobachtbar. Eine Verschiebung der Resonanzlinie bei Verwendung von $D_2O$ als Lösungsmittel konnte ebenfalls im Rahmen dieser Meßgenauigkeit nicht nachgewiesen werden.

Das Verhalten der $^{139}$La-Resonanzlinie als Funktion der Konzentration von $LaCl_3$ und von $La(NO_3)_3$ in wäßriger Lösung ist in Abbildung 6 dargestellt. Mit zunehmender Konzentration wird in $LaCl_3$-Lösungen die Resonanzlinie zu höherer Larmorfrequenz verschoben, während für $La(NO_3)_3$ das Gegenteil der Fall ist. Dies Verhalten ist typisch und wird beispielsweise auch bei $^{133}$Cs in Cäsiumsalzlösungen beobachtet (Ref.61).

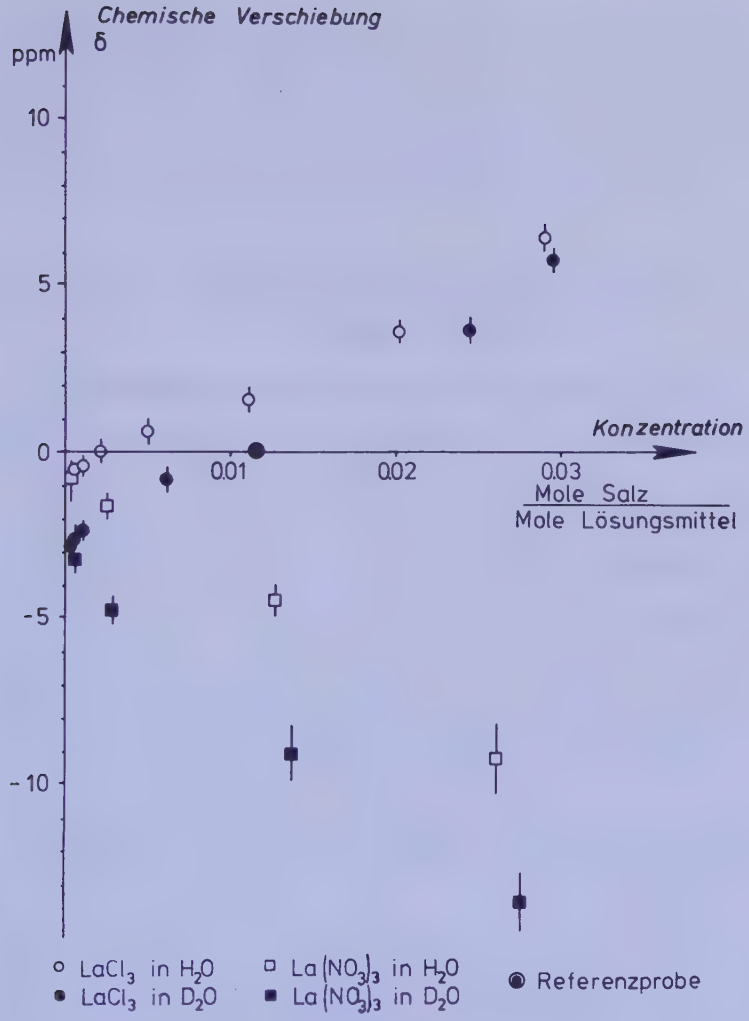


Abbildung 6 : Chemische Verschiebung der $^{139}$La-Resonanzlinie bei 12.71 MHz in Abhängigkeit der Salzkonzentration in wäßriger Lösung. Der Fehler ist die Standardabweichung.

Weiterhin wird bei der Bestimmung der Larmorfrequenz von $^{139}La$ in Lösungen von $LaCl_3$ und $La(NO_3)_3$ in $D_2O$ ein deutlicher Lösungsmittelisotopieeffekt beobachtet. Die Extrapolation auf verschwindende Salzkonzentration liefert dabei den Wert :

$$\delta_{iso} = \frac{\nu(\,^{139}La^{3+} \text{ in } D_2O) - \nu(\,^{139}La^{3+} \text{ in } H_2O)}{\nu(\,^{139}La^{3+} \text{ in } H_2O)} = -\,1.6(0.5)\cdot 10^{-6}$$

Am $^{45}Sc$ wurde für den entsprechenden Lösungsmittelisotopieeffekt $\delta_{iso} = -\,6.2(0.2)\cdot 10^{-6}$ von Lutz (Ref.28) und am $^{89}Y$ der Wert $\delta_{iso} = -\,4.3(0.5)\cdot 10^{-6}$ von Hassler et al. (Ref.31) gefunden. Der Lösungsmittelisotopieeffekt nimmt demzufolge mit zunehmender Ordnungszahl in der IIIa-Gruppe ab. Dies ist ein völlig unübliches Verhalten und bisher noch nicht erklärbar. Weiteres experimentelles Material kann dabei nützlich sein. Insbesondere wurde der im Wasser selbst am $^{17}O$ beobachtbare $H_2O$ - $D_2O$ -Isotopieeffekt eingehend untersucht.

## 4.2. Chemische Verschiebung und Isotopieeffekt von $^{17}O$ und $^{2}H$ in Wasser

Schon sehr früh wurde von Diehl et al. (Ref.62) beobachtet, daß die Larmorfrequenz von $^{17}O$ in Wasser vom Deuterierungsgrad des Wassers abhängt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte durch inzwischen mögliche, wesentlich genauere Messungen weiteres experimentelles Material erstellt werden.

Die chemische Verschiebung der $^{17}O$-Resonanzlinie in Wasser

mit unterschiedlichem $^{2}H$-Gehalt wurde gemessen. Als Referenzprobe wurde $D_2O$ mit einem $^{2}H$-Gehalt von 99.75% benutzt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 7 graphisch wiedergegeben. Die Linienbreite der $^{17}O$-Resonanzlinie betrug etwa 80 Hz.

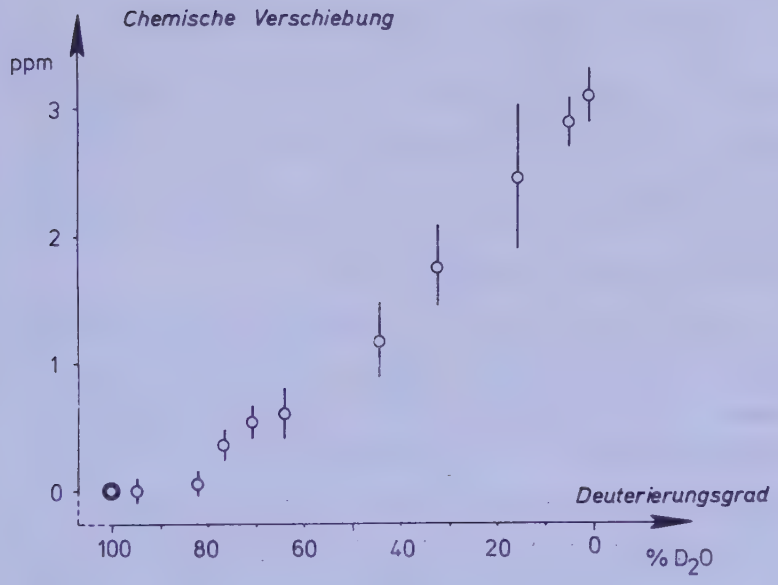


Abbildung 7 : Chemische Verschiebung der $^{17}O$-Resonanzlinie bei 12.20 MHz in Wasser mit unterschiedlichem $^{2}H$-Gehalt. Der Fehler ist die zweifache Standardabweichung. ◎ bezeichnet die Referenzprobe.

Nicht erklärbar ist bisher die Abweichung vom linearen Verlauf im Bereich hohen $^2H$-Gehalts. Eine Gesamtverschiebung von:

$$\delta_{iso} = \frac{\nu(^{17}O \text{ in } D_2O) - \nu(^{17}O \text{ in } H_2O \text{ mit } 0.7\% \ ^2H)}{\nu(^{17}O \text{ in } D_2O)} = -(3.08 \pm 0.20)\text{ppm}$$

wurde gefunden. Ein Vergleich mit früheren, ungenaueren Messergebnissen von Diehl et al. (Ref.62) und Uhl (Ref.54) zeigt Übereinstimmung im Rahmen des Fehlers.

Eine chemische Verschiebung der $^2H$-Resonanzlinie in den in Abbildung 7 dargestellten Proben wurde im Rahmen der wegen der kleinen Linienbreiten von etwa 2 bis 3 Hz großen Meßgenauigkeit von $2 \cdot 10^{-8}$ nicht gefunden. Damit ist ein Vergleich dieser Messungen mit den Messungen des Verhältnisses der Larmorfrequenzen $\nu(^{17}O)$ und $\nu(^2H)$ in Tabelle 4 möglich. Im Rahmen der Fehler stimmen die Messungen überein.

Rabideau und Hecht (Ref.63) beobachteten eine starke Abhängigkeit der Relaxationszeit $T_2$ von der Wasserstoffionenkonzentration in der Nähe von pH = 7 . Deswegen wurde die chemische Verschiebung der $^{17}O$-Resonanzlinie in $H_2O$ und $D_2O$ als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration untersucht. Die Wasserstoffionenkonzentration in $H_2O$ und $D_2O$ wurde durch Zugabe von HCl und DCl bzw. NaOH und NaOD eingestellt und mit einer Glaselektrode gemessen. Das Resultat ist in Abbildung 8 wiedergegeben.

Eine Abhängigkeit der $^{17}O$-Resonanzlinie von der Wasserstoffionenkonzentration wird nicht beobachtet. Auch an der $^2H$-Resonanzlinie wurde in diesen Proben keine chemische Verschiebung im Rahmen der Meßgenauigkeit von $2 \cdot 10^{-8}$ gefunden.

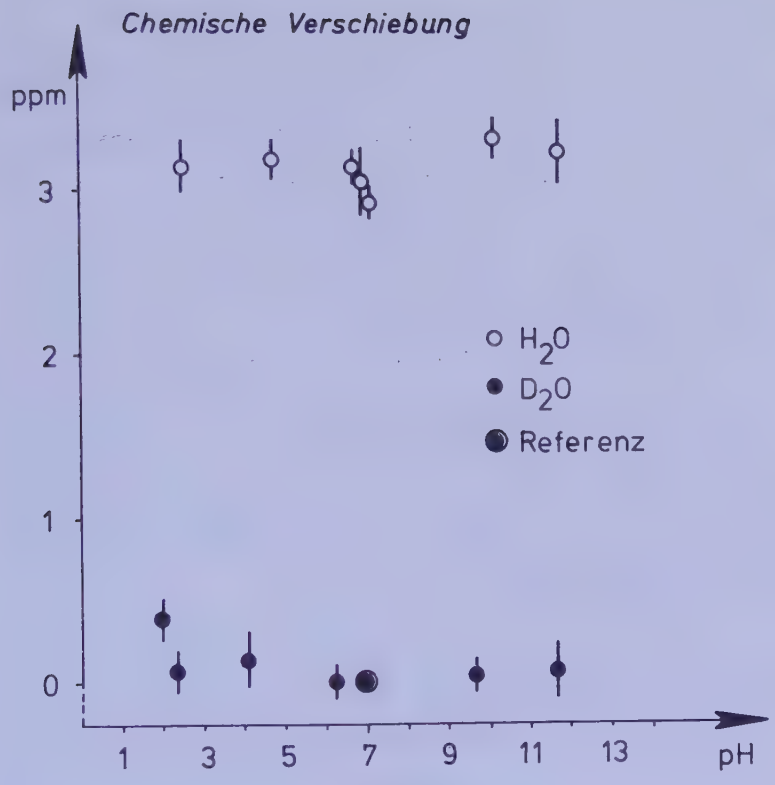


Abbildung 8 : Chemische Verschiebung der $^{17}O$-Resonanzlinie bei 12.20 MHz in $H_2O$ und $D_2O$ in Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration. pH bezeichnet den Wert, der mit einer Glaselektrode gemessen ist. Der Fehler ist die Standardabweichung.

Als weiterer Test in dieser Reihe wurde die chemische Verschiebung der $^{17}O$-und der $^{2}H$-Resonanzlinie in einer $D_2{}^{18}O$*) Probe zu der genannten $D_2O$-Referenzprobe gemessen. (Die natürliche Häufigkeit der Sauerstoffisotope beträgt: $^{16}O$: 99.759%, $^{17}O$: 0.037% und $^{18}O$: 0.204%.). Im Rahmen der Meßgenauigkeit von $2 \cdot 10^{-7}$ bzw. $2 \cdot 10^{-8}$ wurde keine Verschiebung der Resonanzlinien beobachtet. Dieses Verhalten wurde auch bei Messungen an $^{133}Cs$ beobachtet (Ref. 64), wo zwar ein $H_2O$- $D_2O$-Lösungsmittelisotopieeffekt beobachtet wird, aber der Übergang von $H_2O$ zu $H_2{}^{18}O$ als Lösungsmittel keine Linienverschiebung bewirkt.

Während man den starken Einfluß des Deuteronengehalts auf die $^{17}O$-Resonanzlinie zum überwiegenden Teil einem intramolekularen sekundären Isotopieeffekt zuschreiben muß, nätte beim Austausch von $^{16}O$ gegen $^{18}O$ ein intermolekularer Isotopieeffekt auftreten können.

*) Der $^{18}O$-Gehalt betrug 99%

## 4.3. Chemische Verschiebung von Kupfer

Bei dem Übergangselement Kupfer sind diamagnetische Verbindungen bekannt, die hinreichend stabil sind und damit die Voraussetzung für Kernresonanzuntersuchungen erfüllen. Wegen der Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes der Kupferkerne mit einem elektrischen Feldgradienten am Kernort werden jedoch in unsymmetrischen Verbindungen sehr breite Resonanzlinien erwartet. Dies ist der Grund dafür, daß nur vereinzelte Untersuchungen an $^{63}Cu$ und $^{65}Cu$ in Flüssigkeiten bisher durchgeführt worden sind (Ref.9-12).

Auf Grund einer Kooperation mit Dr.P.Kroneck von der Universität Konstanz standen eine Reihe von Cu(I)-Verbindungen in organischen Lösungsmitteln zur Verfügung.

Die chemische Verschiebung der $^{63}Cu$-Resonanzlinie in diesen Verbindungen wurde gemessen, wobei eine 0.1 molale Lösung von Tetraacetonitrilkupfer(I)tetrafluoroborat in Acetonitril als Referenzprobe benutzt wurde. Die Ergebnisse für die Proben, in denen eine Kupferresonanzlinie beobachtet werden konnte, sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die chemischen Verschiebungen der Kupferhalogenide und die Knight-Shift im Metallpulver stimmen im Rahmen des Fehlers mit früheren Messungen überein (Ref. 11).

Es zeigt sich, daß beträchtliche chemische Verschiebungen auftreten und daß damit die Kernresonanzmethode auch für Kupfer in komplizierten Systemen anwendbar ist.

| Probe | | Chemische Verschiebung in ppm | Typische Linienbreite in Hz |
|---|---|---|---|
| $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ | 0.1 m in $CH_3CN$ | 0.0 (Referenzprobe) | 540 |
| $Cu(C_5H_5N)_4ClO_4$ | 0.1 m in $C_5H_5N$ | 110 (3) | 1450 |
| $Cu(C_5H_5N)_4ClO_4$ | 0.05 m in $C_5H_5N$ | 111.1(1.4) | 880 |
| $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ | 0.1 m in $CH_3CN$ | 0.1(0.5) | 650 |
| $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ | 0.01 m in $CH_3CN$ | - 0.9(0.9) | 500 |
| $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ | 0.005 m in $CH_3CN$ | - 0.3(1.4) | 500 |
| $Cu[P(OC_2H_5)_3]_4ClO_4$ | 0.1 m in $P(OC_2H_5)_3$ | 91.8(0.4) | 310 |
| $Cu[P(OCH_3)_3]_4ClO_4$ | 0.08 m in $P(OCH_3)_3$ | 82.6(0.5) | 115 |
| $Cu[P(OCH_3)_3]_4ClO_4$ | 0.04 m in $P(OCH_3)_3$ | 82.6(0.2) | 115 |
| CuCl | ( Pulver ) | - 319 (4) | 2500 |
| CuBr | ( Pulver ) | - 381 (5) | 3400 |
| CuI | ( Pulver ) | - 321 (4) | 2600 |
| Cu Metall | ( Pulver ) | 2002 (30) | 11500 |

Tabelle 5 : Chemische Verschiebung der $^{63}Cu$ Resonanzlinie bei 23.87 MHz in verschiedenen Substanzen. Der Fehler ist die einfache Standardabweichung.

## 5. Magnetische Kerndipolmomente

Bei der Bestimmung der magnetischen Momente ist es sinnvoll, möglichst viele der durch die chemische Umgebung bedingten Einflüße zu eliminieren. Dazu wurde für die untersuchten Kerne möglichst eine Extrapolation auf verschwindende Konzentration vorgenommen. Dies gilt ebenso für den Referenzkern, wobei dadurch auf die Ergebnisse der jeweiligen Autoren zurückgegriffen werden konnte, daß die Verschiebung der Larmorfrequenz des Referenzkerns in den vorliegenden Lösungen zu der Larmorfrequenz in den Referenzlösungen benannter Autoren gemessen wurde.

Für $^{63}Cu$ wurden $^{23}Na$(Ref. 65,66) und $^{11}B$(Ref. 67) als Referenzkerne benutzt. Der Vorteil der Verwendung von $^{11}B$ liegt darin, daß sowohl $^{63}Cu$ als auch $^{11}B$ in derselben Probe beobachtbar waren. In der hier benutzten Probe und der Referenzprobe von Epperlein et al.(Ref. 67) wurde folgende Verschiebung der $^{11}B$-Resonanzlinie gemessen.

$\nu$( $^{11}B$ in 0.1m $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ in $CH_3CN$ ) - $\nu$ ($^{11}B$ in 1.3m $NaBO_2$ in $D_2O + H_2O$)*)
= 97.3 (1.0) Hz

Für Barium wurde $^{35}Cl$ als Referenzkern verwendet, wobei die Messungen von Blaser et al.(Ref. 68 ) an $^{35}Cl$ benutzt wurden. Die chemische Verschiebung der $^{35}Cl$-Resonanzlinie in beiden Referenzproben ist :

$\nu$($^{35}Cl$ in 0.5m $BaCl_2$ in $H_2O$ ) - $\nu$ ( $^{35}Cl$ in 4.5m NaCl in $D_2O$ ) =
= - 72.2 (0.6) Hz.

*) Zusammensetzung : 2.55 mol% $NaBO_2$, 87.33 mol% $D_2O$ und 10.12 mol% $H_2O$ (Kristallwasser)

Unter Verwendung der in den Tabellen 2,3 und 4 dargestellten Meßergebnisse, der Untersuchung zur Extrapolation auf verschwindende Konzentration (s. Abschnitt 4) und der hier angegebenen chemischen Verschiebung der Resonanzlinien der Referenzkerne in den Referenzproben lassen sich mit Hilfe des Frequenzverhältnisses von Nolle (Ref. 69 )

$$\nu(^2H) \;/\; \nu(^1H) = 0.153\ 506\ 086(6)$$

und dem magnetischen Moment des Protons in Wasser von Cohen und Taylor (Ref. 70 )

$$\mu_p = 2.792\ 774\ 0(11)\ \mu_n$$

die in Tabelle 6 zusammengefaßten magnetischen Momente für die untersuchten Kerne angeben. Diese Werte sind diamagnetisch nicht korrigiert.

Die in dieser Tabelle angegebenen Vergleichswerte früherer Messungen sind ebenfalls nachträglich auf den zitierten Wert des magnetischen Moments des Protons in Wasser bezogen, da von den verschiedenen Autoren deutlich abweichende Werte von $\mu_p$ benutzt worden sind. Im Rahmen der Fehlerschranken besteht Übereinstimmung, wobei jedoch die Meßgenauigkeit deutlich verbessert werden konnte. Damit sind nun auch genauere Angaben z.B. über die magnetische Abschirmung möglich.

| Kern | Probe (Chemische Umgebung) | Betrag des magnetischen Moments in $\mu_n$ | Autoren |
|---|---|---|---|
| $^{17}O$ | $D_2O$ | 1.892 997 1(6) | vorliegende Arbeit |
| $^{17}O$ | $D_2O$ | 1.892 996(1) | Uhl (Ref.54) |
| $^{63}Cu$ | 0.1m $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ in $CH_3CN$ | 2.221 537 2(21) | vorliegende Arbeit |
| $^{63}Cu$ | $Cu_2Cl_2$ Pulver | 2.221 3(3) | Sheriff et al.(Ref.33) |
| $^{65}Cu$ | 0.1m $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ in $CH_3CN$ | 2.379 734 5(23) | vorliegende Arbeit |
| $^{65}Cu$ | $Cu_2Cl_2$ Pulver | 2.380 4(3) | Sheriff et al.(Ref.33) |
| $^{135}Ba$ | $H_2O$ *) | 0.832 338 6(42) | vorliegende Arbeit |
| $^{135}Ba$ | $BaCl_2$ in $H_2O$ gesättigte Lösung | 0.832 324(25) | Walchli et al.(Ref.27) |
| $^{137}Ba$ | $H_2O$ *) | 0.931 075(7) | vorliegende Arbeit |
| $^{137}Ba$ | $BaCl_2$ in $H_2O$ gesättigte Lösung | 0.931 109(55) | Walchli et al.(Ref.27) |
| $^{138}La$ | $D_2O$ *) | 3.684 850(7) | vorliegende Arbeit |
| $^{138}La$ | keine Angabe | 3.684 4(4) | Sogo et al.(Ref.39) |
| $^{139}La$ | $D_2O$ *) | 2.761 465 8(22) | vorliegende Arbeit |
| $^{139}La$ | keine Angabe | 2.761 4(3) | Dickinson (Ref.32) |

*) auf verschwindende Konzentration extrapolierte Werte, d.h. die Umgebung wird nur durch die genannten Moleküle gebildet.

Tabelle 6 : Beträge der magnetischen Momente in Einheiten des Kernmagnetons. Die angegebenen Werte sind diamagnetisch nicht korrigiert. Der Fehler der eigenen Meßresultate ist die Standardabweichung.

## 6. Magnetische Abschirmkonstanten

Die Larmorfrequenz eines Kerns in einem äußeren Magnetfeld $\vec{B}_0$ ist von seiner jeweiligen chemischen Umgebung abhängig. Das von außen angelegte Magnetfeld wird am Kernort durch die molekulare Umgebung verändert. Das Magnetfeld $\vec{B}$ am Kernort ist dann beispielsweise in Flüssigkeiten gegeben durch:

$$\vec{B} = ( 1 - \sigma ) \vec{B}_0$$

Die so definierte magnetische Abschirmkonstante $\sigma$ beschreibt den Einfluß der Umgebung des Kerns.

Die Larmorfrequenz $\omega$ eines Kerns in einem äußeren Magnetfeld $B_0$ ist :

$$\omega = \gamma_{NMR} \cdot B_0 = \gamma \cdot B$$

$\gamma$ ist das gyromagnetische Verhältnis des nackten Kerns und $\gamma_{NMR}$ ist das gyromagnetische Verhältnis, das mit der Kernresonanzmethode gemessen wird. Die Abschirmkonstante $\sigma$ wird dann :

$$\sigma = 1 - \gamma_{NMR} / \gamma \quad = 1 - \mu_{NMR} / \mu$$

wobei $\mu_{NMR}$ und $\mu$ die entsprechend den gyromagnetischen Verhältnissen definierten magnetischen Momente sind. Da es im allgemeinen jedoch nicht möglich ist, das magnetische Moment des nackten Kerns zu ermitteln, definiert man eine Abschirmkonstante $\sigma^*$, die sich auf das magnetische Moment des Kerns im freien Atom bezieht :

$$\sigma^* = 1 - \mu_{NMR} / \mu_{Atom}$$

$\mu_{NMR}$ ist das magnetische Moment des betreffenden Kerns in definierter chemischer Umgebung, gemessen mit der Kernreso-

nanzmethode, und $\mu_{Atom}$ ist das magnetische Moment, das beispielsweise mit der Atomstrahlresonanzmethode oder mit der optischen Pumpmethode für den Kern im freien Atom gemessen wird. Die mit beiden Methoden gemessenen magnetischen Momente weisen Unterschiede in der Größenordnung von $10^{-4}$ auf.

Die magnetischen Momente der beiden Kupferisotope sind von Figger et al. (Ref. 71 ) am freien Atom mit der Atomstrahlresonanzmethode gemessen worden. Sie geben folgende diamagnetisch nicht korrigierten Werte an :

$$\mu(^{63}Cu) = 2.217\ 50(18)\ \mu_n$$
$$\mu(^{65}Cu) = 2.375\ 47(25)\ \mu_n$$

Damit kann die magnetische Abschirmung angegeben werden unter Verwendung der in Tabelle 6 angegebenen magnetischen Momente, die mit der Kernresonanzmethode gemessen sind.

$$\sigma^*(^{63}Cu \text{ in } 0.1 \text{ m } Cu(CH_3CN)_4BF_4 \text{ in } CH_3CN) = -(1.82 \pm 0.08)\cdot 10^{-3}$$
$$\sigma^*(^{65}Cu \text{ in } 0.1 \text{ m } Cu(CH_3CN)_4BF_4 \text{ in } CH_3CN) = -(1.80 \pm 0.11)\cdot 10^{-3}$$

Die Fehler resultieren dabei aus der Ungenauigkeit, mit der die magnetischen Kerndipolmomente im freien Atom bekannt sind.

Für die Bariumisotope liegen Messungen des magnetischen Moments im freien Atom von Olschewski (Ref. 72 ) vor. Mit der optischen Pumpmethode wurden folgende Werte gemessen:

$$\mu(^{135}Ba) = 0.831\ 653(17)\ \mu_n$$
$$\mu(^{137}Ba) = 0.930\ 329(20)\ \mu_n$$

Die magnetische Abschirmkonstante ist damit:

$$\sigma^*(^{135}Ba^{2+} \text{ in } H_2O) = -(8.2 \pm 0.2)\cdot 10^{-4}$$
$$\sigma^*(^{137}Ba^{2+} \text{ in } H_2O) = -(8.0 \pm 0.2)\cdot 10^{-4}$$

Am Sauerstoff und an Lanthan sind keine Messungen des magne-

tischen Moments im freien Atom bekannt außer einer optischen Messung von Wittke (Ref.73), der für das magnetische Moment von $^{139}La$ den Wert $\mu(^{139}La) = 2.76(3)\,\mu_n$ nennt. Diese Genauigkeit ist jedoch nicht ausreichend, um die magnetische Abschirmung anzugeben.

Bei den Erdalkalielementen zeichnet sich ebenso wie bei den Alkalielementen eine Zunahme des Betrags der magnetischen Abschirmung $\sigma^*$ mit zunehmender Ordnungszahl ab (s.z.B.Ref.59):

$\sigma^*(^{43}Ca^{2+}$ in $D_2O$ gegen freies Atom) = $-\ 2(5)\cdot10^{-4}$ (Ref.21)

$\sigma^*(^{87}Sr^{2+}$ in $H_2O$ gegen freies Atom) = $-\ 6.3(6.0)\cdot10^{-4}$ (Ref.26)

$\sigma^*(^{135}Ba^{2+}$ in $H_2O$ gegen freies Atom) = $-\ 8.2(0.2)\cdot10^{-4}$

Wegen der großen Fehler ist jedoch nicht zu entscheiden, ob wie bei den Alkalielementen ein lineares Ansteigen vorliegt.

Wegen der Schwierigkeit, Signale von Kupfer(I)ionen in wäßrigen Lösungen zu beobachten, konnte die magnetische Abschirmkonstante nicht für das Kupfer(I)ion für verschwindende Konzentration in Wasser bestimmt werden. Dennoch ergibt sich mit der Abschirmkonstanten des genannten Komplexes eine Skala der chemischen Verschiebung, die nicht auf einer beliebigen, willkürlichen Referenzsubstanz basiert, sondern die auf das freie Atom bezogen ist. Die Knight-shift für Kupfer beträgt beispielsweise $K_a = -\ 3.82\cdot10^{-3}$ bezogen auf das freie Atom und $K = -2.37\cdot10^{-3}$ bezogen auf CuBr (Ref.11,88). Der Unterschied beider Werte verdeutlicht den Vorteil der atomaren Referenzskala gegenüber dem bisherigen Vorgehen insbesondere für den Vergleich mit theoretischen Werten.

## 7. Hyperfeinstrukturanomalien

Die Hyperfeinstrukturanomalie $^1\Delta^2$ - im weiteren mit HFSA abgekürzt - für einen bestimmten atomaren Zustand ist definiert durch :

$$^1\Delta^2 = \frac{A_1 \cdot g_{I2}}{A_2 \cdot g_{I1}} - 1$$

Mit dem Index 1 wird definitionsgemäß das leichtere Isotop bezeichnet. $A_1$ uns $A_2$ sind die Hyperfeinstrukturwechselwirkungskonstanten, die z.B. aus optischen Untersuchungen erhalten werden und $g_{I1}$ und $g_{I2}$ sind die Kern - $g_I$ - Faktoren, die z.B. mit der Kernresonanzmethode gemessen werden. Wegen der endlichen Ausdehnung der Kerne ist $^1\Delta^2$ in atomaren Zuständen, an denen $s_{1/2}$- oder $p_{1/2}$-Elektronen beteiligt sind, ungleich Null. Dies rührt einerseits von einer verschiedenen Ladungsverteilung (Ref. 74 ) und andererseits von einer unterschiedlichen Verteilung des magnetischen Moments (Ref. 75) über das Kernvolumen bei verschiedenen Isotopen desselben Elements her. Üblicherweise ist die HFSA klein. Die Verhältnisse der A - Faktoren und der $g_I$ - Faktoren müssen demzufolge mit hoher Genauigkeit gemessen werden.

Aus den gemessenen Verhältnissen der Kern - $g_I$ - Faktoren der Kernpaare $^{63}Cu$, $^{65}Cu$, $^{135}Ba$, $^{137}Ba$, $^{138}La$ und $^{139}La$ , die in Tabelle 2 aufgeführt sind, kann mit Hilfe bekannter Verhältnisse von A - Faktoren die HFSA angegeben werden. In Tabelle 7 sind diese Ergebnisse zusammengefaßt. Das Verhältnis der A - Faktoren und das Verhältnis der mit der Kernresonanzmethode gemessenen $g_I$ - Faktoren ist angegeben.

| Hyperfeinstrukturanomalie $^1\Delta^2$ | | | Verhältnis der Kern-$g_I$-Faktoren $g_{I1}/g_{I2}$ | Verhältnis der A-Faktoren $A_1/A_2$ | Autoren |
|---|---|---|---|---|---|
| $^{63}\Delta^{65}$ | (Cu, $^2S_{1/2}$ , $3d^{10}4s$ ) | $0.47(2)\cdot10^{-4}$ | 0.933 523 15(8) | 0.933 567(2) | (Ref. 76 ) |
| $^{63}\Delta^{65}$ | (Cu, $^4P_{3/2}$ , $3d^9 4s4p$) | $0.29(21)\cdot10^{-4}$ | 0.933 523 15(8) | 0.933 55(2) | (Ref. 77 ) |
| $^{63}\Delta^{65}$ | ( Cu, $^2S_{1/2}$ , $3d^{10}4s$ ) | $0.468\ 1(9)\cdot10^{-4}$ | 0.933 523 15(8) | 0.933 568 53(1) | (Ref. 71 ) |
| $^{63}\Delta^{65}$ | (Cu, $^4P_{5/2}$ , $3d^9 4s4p$ ) | $0.340(11)\cdot10^{-4}$ | 0.933 523 15(8) | 0.933 554 9(10) | (Ref. 78 ) |
| $^{63}\Delta^{65}$ | (Cu, $^4F_{9/2}$ , $3d^9 4s4p$ ) | $0.305(17)\cdot10^{-4}$ | 0.933 523 15(8) | 0.933 551 6(16) | (Ref. 78 ) |
| $^{135}\Delta^{137}$ | (Ba, $^3P_1$ , 6s6p ) | $-2.5(0.3)\cdot10^{-4}$ | 0.893 954 2(48) | 0.893 73(3) | (Ref. 79 ) |
| $^{135}\Delta^{137}$ | ($Ba^+$, $^2S_{1/2}$ , 6s ) | $-2.83(6)\cdot10^{-4}$ | 0.893 954 2(48) | 0.893 701 43(11) | (Ref. 80 ) |
| $^{138}\Delta^{139}$ | (La , $^4F_{9/2}$ , $5d^2 6s$) | $-14(9)\cdot10^{-4}$ | 0.934 067 4(18) | 0.932 8(8) | (Ref. 81 ) |

Tabelle 7 : Hyperfeinstrukturanomalien, die sich unter Verwendung der zitierten A-Faktoren und der gemessenen Verhältnisse der Kern-$g_I$-Faktoren ergeben. Der Fehler der eigenen Meßwerte ist die Standardabweichung.

Für Kupfer werden für eine Reihe von atomaren Zuständen ähnliche Werte beobachtet, was jeweils dem s-Elektron zuzuschreiben ist.

Am Barium wird für das 6s-Elektron ein relativ kleiner Wert gefunden, wobei für das Atom und das Ion im Rahmen der Fehlerschranken übereinstimmende HFSA beobachtet werden.

Für Lanthan ist das Verhältnis der A - Faktoren mit einem großen Meßfehler behaftet, so daß genauere Messungen wünschenswert wären.

Berechnungen von Rosenberg et al.(Ref.89) für den Beitrag der unterschiedlichen Ladungsverteilung der Kerne zur HFSA eines Zustandes mit einem s-Elektron, die von einer kugelsymetrischen Kernladungsverteilung mit trapezförmigem Abfall ausgehen, liefern für Kupfer sowohl die richtige Größenordnung als auch das richtige Vorzeichen, während für die Isotopenpaare von Barium und Lanthan deutliche Abweichungen festzustellen sind.

## 8. Linienbreiten und Kernquadrupolmomente

Die Kerne $^{63}Cu$, $^{65}Cu$, $^{135}Ba$, $^{137}Ba$, $^{138}La$ und $^{139}La$ besitzen ein Kernquadrupolmoment (siehe Tabelle 1). Infolge der Wechselwirkung dieses Quadrupolmomentes mit einem elektrischen Feldgradienten werden in der Regel breite Resonanzlinien beobachtet. Die Untersuchung der Linienbreiten ermöglicht es in den Fällen, in denen andere Relaxationsmechanismen vernachlässigbar sind, Aussagen über die Quadrupolrelaxation und die Quadrupolmomente selbst zu machen.

Das Verhältnis der Linienbreiten wurde gleichzeitig mit den Verhältnissen der Larmorfrequenzen zweier Isotope desselben Elements gemessen. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse wiedergegeben.

| Kernpaar $X_1$, $X_2$ | Verhältnis der Linienbreiten $\Delta\nu(X_1)/\Delta\nu(X_2)$ | Probe |
|---|---|---|
| $^{63}Cu$, $^{65}Cu$ | 1.146(20) | 0.1m $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ in $CH_3CN$ |
| $^{135}Ba$, $^{137}Ba$ | 0.442(35) | 0.5m $BaCl_2$ in $H_2O$ |
| $^{138}La$, $^{139}La$ | 1.97(16) | 0.6m $LaCl_3$ in $D_2O$ u. $H_2O$ *) |

*) Zusammensetzung: 1.15 mol% $LaCl_3$ , 8.05 mol% $H_2O$ und 90.8 mol% $D_2O$

Tabelle 8 : Verhältnisse der Linienbreiten der untersuchten Isotopenpaare. Der Fehler ist die Standardabweichung.

Vergleichsmessungen an Barium in einer $D_2O$ - Lösung und an Lanthan in einer $H_2O$ - Lösung stimmen mit den angegebenen Werten überein.

Zur Bestimmung der Relaxationsmechanismen wurde die Linienbreite als Funktion der Temperatur gemessen. Das Resultat ist in den Abbildungen 9 bis 11 wiedergegeben. Als Fehler muß bei diesen Einzelmessungen etwa 5-10% der Linienbreite angenommen werden. Es wird hierbei die für Quadrupolrelaxation typische Abhängigkeit der Linienbreite von der Temperatur entsprechend der Viskositätsänderung beobachtet. Ein weiterer Hinweis für Quadrupolrelaxation ist die beobachtete Verbreiterung der Resonanzlinie um etwa 20% beim Übergang von $H_2O$ zu $D_2O$ als Lösungsmittel wiederum der Zunahme der Zähigkeit um ca.20% entsprechend.

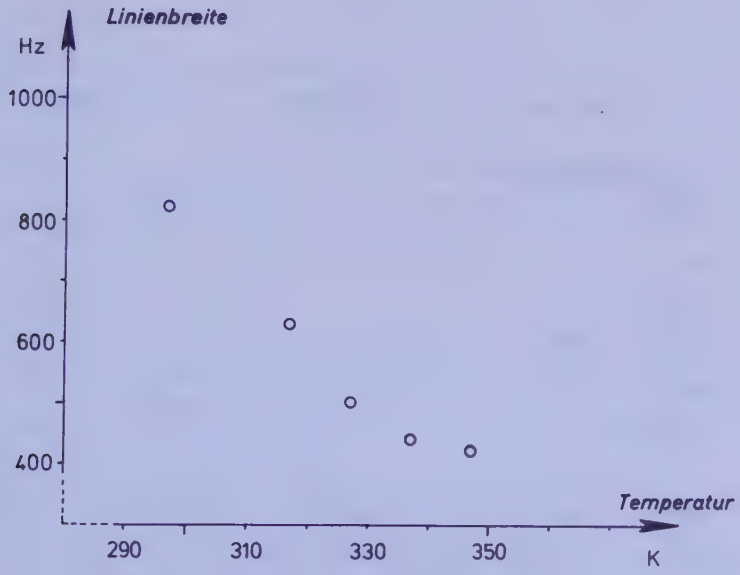


Abbildung 9 : Linienbreite der $^{135}$Ba-Resonanzlinie in einer 1.0 m Lösung von $BaCl_2$ in $H_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

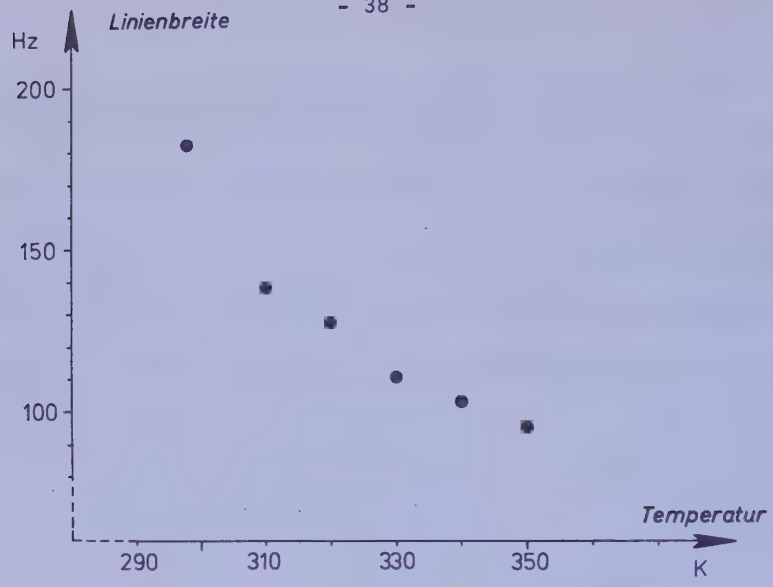


Abbildung 10 : Linienbreite der $^{139}$La-Resonanzlinie in einer 0.6 m Lösung von $LaCl_3$ in $D_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

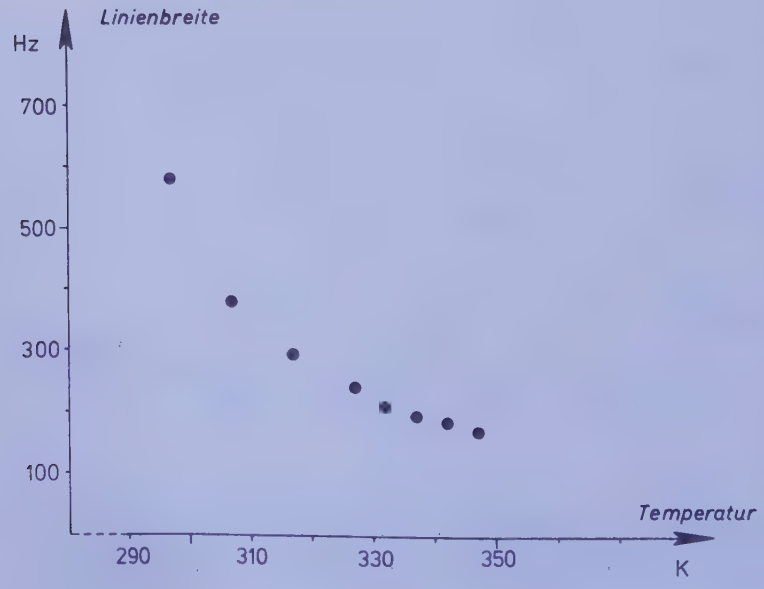


Abbildung 11 : Linienbreite der $^{139}$La-Resonanzlinie in einer 0.15 m Lösung von $La(NO_3)_3$ in $D_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Unter der Annahme, daß der in diesen Fällen vorliegende Relaxationsmechanismus auf der Quadrupolwechselwirkung beruht, kann die Relaxationstheorie von Bloembergen (Ref. 82 ) dazu benutzt werden, aus den gemessenen Verhältnis der Linienbreiten das Verhältnis der Quadrupolmomente anzugeben. Die so ermittelten Werte für die Verhältnisse der Kernquadrupolmomente sind in Tabelle 9 dargestellt.

| Kernpaar $X_1$, $X_2$ | Verhältnis der Quadrupolmomente $Q(X_1)/ Q(X_2)$ |
|---|---|
| $^{63}Cu$, $^{65}Cu$ | 1.07(2) |
| $^{135}Ba$, $^{137}Ba$ | 0.67(5) |
| $^{138}La$, $^{139}La$ | 2.15(17) |

Tabelle 9 : Verhältnis der Quadrupolmomente der untersuchten Isotopenpaare, errechnet aus dem Verhältnis der gemessenen Linienbreiten.

Ein Vergleich dieser Werte mit den deutlich genaueren Werten, die aus Kernquadrupolresonanzfrequenzmessungen gewonnen werden, (Barium : s. Abschnitt 3.3. ; Kupfer (Ref. 83 )) zeigt Übereinstimmung im Rahmen der Fehler.

Am Lanthan ergibt sich eine Übereinstimmung mit dem Wert von Mandrek (Ref.81), der mit optischen Untersuchungen für das Verhältnis der B-Faktoren $B(^{138}La)/B(^{139}La)= 2.3(4)$ findet. Der frühere Wert für das Verhältnis der Quadrupolmomente von Sogo et al.(Ref.39 ), der von Fuller u. Cohen (Ref. 85 )

mit Q ($^{138}$La) / Q ($^{139}$La) = 3.5(0.5) angegeben wird, liegt außerhalb der Fehlerschranken.

Das Verhalten der Linienbreiten als Funktion der Salzkonzentration in wäßrigen Lösungen wurde für verschiedene Barium und Lanthansalze gleichzeitig mit der Messung der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit der Konzentration (Abschnitt 4.1.) untersucht. Diese Resultate sind in den Abbildungen 12 und 13 graphisch wiedergegeben.

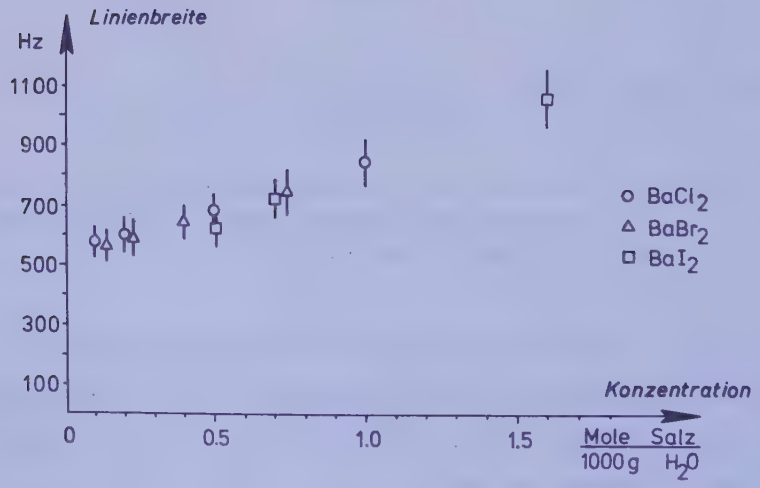


Abbildung 12 : Linienbreite der $^{135}$Ba-Resonanzlinie in Abhängigkeit der Konzentration verschiedener Bariumsalze in wäßriger Lösung. Der Fehler ist die Standardabweichung.

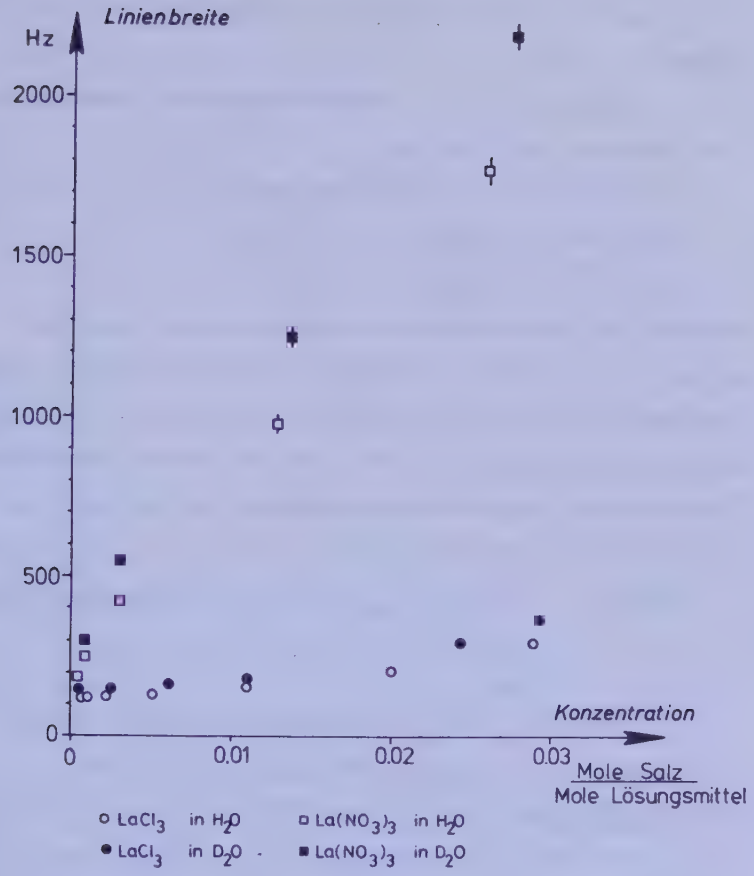


Abbildung 13 : Linienbreite der $^{139}$La-Resonanzlinien in Abhängigkeit der Salzkonzentration in wäßriger Lösung. Der Fehler ist die Standardabweichung. Dort, wo keine Fehlerbalken eingezeichnet sind, ist der Meßfehler kleiner oder gleich der eingezeichneten Punktgröße.

Das in Abbildung 13 wiedergegeben Verhalten der $^{139}La$ Resonanzlinienbreite in Abhängigkeit der Konzentration stimmt mit Relaxationszeitmessungen von Nakamura et al. (Ref. 34 ) überein.

Eine Extrapolation auf unendlich verdünnte Lösungen liefert folgende Linienbreiten:

$$\Delta\nu\,(^{135}Ba^{2+} \text{ in } H_2O) = 540\ (50)\ Hz$$
$$\Delta\nu\,(^{139}La^{3+} \text{ in } H_2O) = 117\ (3)\ Hz$$
$$\Delta\nu\,(^{139}La^{3+} \text{ in } D_2O) = 143\ (4)\ Hz$$

Die sich aus diesen Werten ergebenden Relaxationsraten $\pi\cdot\Delta\nu = 1/T_2 = 1/T_1$ können mit theoretischen Werten verglichen werden, die unter der Annahme ausschließlicher Quadrupolrelaxation mit einer von Hertz (Ref. 85 ) entwickelten elektrostatischen Quadrupolrelaxationstheorie für unendlich verdünnte Lösungen errechnet werden.

$^{135}Ba^{2+}$ : $1/T_1$ (experimentell) = 1700(150) $sec^{-1}$

$1/T_1$ (theoretisch) = 2000 $sec^{-1}$

$^{139}La^{3+}$ : $1/T_1$ (experimentell) = 370(12) $sec^{-1}$

$1/T_1$ (theoretisch ) = 390 $sec^{-1}$

Bei der Berechnung der theoretischen Werte wurden von Dr. Holz, Karlsruhe, zur Verfügung gestellte Daten benutzt.*) Die theoretisch vorhergesagte Größenordnung findet dabei in den vorliegenden Fällen durch die experimentellen Daten eine gute Bestätigung.

---

*) Herrn Dr.M.Holz , Universität Karlsruhe, danke ich für das freundlicherweise zur Verfügung gestellte Datenmaterial.

## 9. Indirekte Spin - Spin Kopplung zwischen Kupfer und Phosphor

Die Wechselwirkungsenergie der indirekten Spin - Spin Kopplung kann geschrieben werden:

$$W = J \cdot \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$$

J ist die Kopplungskonstante, die üblicherweise in Hz angegeben wird, und $\vec{I}_1$ und $\vec{I}_2$ bezeichnen die Kernspinoperatoren der beteiligten Kerne. Für solche Kopplungskonstanten werden für leichte und mittelschwere Kerne Werte in der Größenordnung von etlichen Hz bis zu einigen 100 Hz gefunden (Ref. 86).

An den in Tabelle 5 aufgeführten Trimethyl- und Triethylphosphitkomplexen war eine Kopplung zwischen dem Kupferkern und dem Phosphorkern beobachtbar. Abbildung 14 zeigt eine $^{63}$Cu-Resonanzkurve, die am Tetrakistrimethylphosphitkupfer(I)perchlorat beobachtet wurde. Dies ist ein Beispiel für eine sehr große Kopplungskonstante. In einigen Fällen wurden bei Übergangselementen ähnlich große Kopplungen beobachtet (Ref. 86 ). Das theoretische Amplitudenverhältnis der Einzellinien von 1 : 4 : 6 : 4 : 1 entsprechend den Binomialkoeffizienten für n = 4 , d.h. die Kopplung von $^{63}$Cu mit vier $^{31}$P Atomen, ist experimentell sehr gut verifiziert.

Die gemessenen indirekten Spin - Spin Kopplungskonstanten J ($^{63}$Cu - $^{31}$P) und J ($^{65}$Cu - $^{31}$P) sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Die angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus 36 bzw. 40 Einzelmessungen, die an zwei verschiedenen Tagen durchgeführt wurden.

Abbildung 14 : $^{63}$Cu-Kernresonanzsignal bei 23.87 MHz in einer 0.08 molalen $Cu[P(OCH_3)_3]_4ClO_4$ Lösung in $P(OCH_3)_3$. Meßzeit für 20 000 Pulse : 10 min. Quadraturmessung

Der Vergleich mit einer Messung am $^{31}P$ von King et al.(Ref. 87 ), die in $Cu[P(OCH_3)_3]_4ClO_4$ einen Wert $J(^{31}\underline{P}-^{63}Cu)$= 1190(30) Hz angeben, zeigt eine Übereinstimmung im Rahmen des Fehlers.

| Kopplungskonstante in Hz | | Probe | Typische Linienbreite in Hz |
|---|---|---|---|
| $J(^{63}\underline{Cu} - ^{31}P)$ | 1214.2(2.5) | Substanz 1 | 115 |
| | 1224.(30) | Substanz 2 | 310 |
| $J(^{65}\underline{Cu} - ^{31}P)$ | 1302.3(3.8) | Substanz 1 | 100 |
| | 1310.(12) | Substanz 2 | 270 |

Substanz 1: 0.08 molal $Cu[P(OCH_3)_3]_4ClO_4$ in $P(OCH_3)_3$
Substanz 2: 0.1 molal $Cu[P(OC_2H_5)_3]_4ClO_4$ in $P(OC_2H_5)_3$

Tabelle 10: Indirekte Spin - Spin Kopplungskonstanten.

Für das Verhältnis der Kopplungskonstanten $J(^{63}\underline{Cu} - ^{31}P)$ und $J(^{65}\underline{Cu} - ^{31}P)$ wird erwartet, daß es dem Verhältnis der Kern-g-Faktoren beider Kupferisotope entspricht. Das gemessene Verhältnis

$$J(^{63}\underline{Cu}-^{31}P)/\ J(^{65}\underline{Cu}-^{31}P) = 0.932\ 3(34)$$

stimmt im Rahmen des Fehlers mit dem wesentlich genaueren Wert für das Verhältnis der $g_I$-Faktoren in Tabelle 2 überein. Ein etwaiger Isotopieeffekt der Kopplungskonstanten bei Kupfer ist demzufolge kleiner als $3.6 \cdot 10^{-3}$.

## 10. Zusammenfassung

Mit der magnetischen Kernresonanzmethode sind systematische Untersuchungen an den Kernen $^{17}O$, $^{63}Cu$, $^{65}Cu$, $^{135}Ba$, $^{137}Ba$, $^{138}La$ und $^{139}La$ durchgeführt worden.

Es wurde das Verhältnis der Larmorfrequenzen jedes dieser Isotopenpaare untereinander und das Verhältnis der Larmorfrequenzen eines Isotops und eines Referenzkerns gemessen. Die dabei erzielte Meßgenauigkeit ist gegenüber früheren Arbeiten erheblich größer. Es wurde weiterhin die chemische Verschiebung der Resonanzlinien als Funktion der Konzentration und der Art der Salze bestimmt. Damit war es für Sauerstoff, Barium und Lanthan möglich, das magnetische Kerndipolmoment in relativ einfacher, definierter Umgebung anzugeben.

Die gemessenen magnetischen Momente der Barium- und Kupferisotope konnten mit Messungen verglichen werden, die an freien Atomen durchgeführt sind. Damit konnte die magnetische Abschirmkonstante angegeben werden, womit eine Skala der relativen chemischen Verschiebung zur Verfügung steht, die auf das freie Atom und nicht auf eine rein willkürliche Referenzsubstanz bezogen ist.

Aus den gemessenen Verhältnissen der Kern - $g_I$ - Faktoren der untersuchten Kupfer-, Barium- und Lanthanisotope konnte mit bekannten Verhältissen von A - Faktoren für eine Reihe von atomaren Zuständen die Hyperfeinstrukturanomalie angegeben werden.

An Lanthan wurde ein $H_2O$ - $D_2O$-Lösungsmittelisotopieeffekt beobachtet, der ein vermutetes, ungewöhnliches Verhalten dieses Effektes innerhalb der IIIa-Gruppe des Periodensystems bestätigt.

Weiterhin wurde der in Wasser mit unterschiedlichem $^2H$ - Gehalt an $^{17}O$ beobachtbare Lösungsmittelisotopieeffekt systematisch untersucht.

Die Untersuchung des Verhaltens der Breite der Kupfer-, Barium- und Lanthanresonanzlinien in Abhängigkeit verschiedener Parameter erlaubte es, das Verhältnis der Kernquadrupolmomente anzugeben. An Barium konnte das so bestimmte Verhältnis der Quadrupolmomente mit eigenen Messungen des Verhältnisses der Kernquadrupolresonanzfrequenzen verglichen werden.

Die aus der extrapolierten Linienbreite für den Fall unendlich verdünnter wäßriger Lösungen bestimmte Relaxationsrate konnte bei Barium und Lanthan mit theoretischen Abschätzungen verglichen werden.

An Kupfer wurde eine indirekte Spin - Spin Kopplung zwischen Kupfer und Phosphor beobachtet. An einer Reihe von Substanzen konnte gezeigt werden, daß Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln durchführbar sind, womit auch für dieses Übergangselement die Vorzüge der kernmagnetischen Resonanzmethode ausgenutzt werden können.

Herrn Prof.Dr.H.Krüger danke ich für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit. Herrn Prof.Dr.O.Lutz bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele hilfreiche Diskussionen zu Dank verpflichtet. Weiterhin danke ich Herrn Dr. A.Nolle für zahlreiche Ratschläge und Diskussionen und Herrn Dr.P.Kroneck, Universität Konstanz, für die gute Zusammenarbeit, durch welche die Untersuchungen an Kupfer ermöglicht wurden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung von Sachmitteln.

## 11. Literaturverzeichnis


(1) F.Bloch, W.Hansen, and M.Packard : Phys.Rev. 69, 680 (1946)

(2) E.Purcell, H.Torrey, and R.Pound : Phys.Rev. 69, 37 (1946)

(3) C.-W.Burges, R.Koschmieder, W.Sahm, and A.Schwenk : Z.Naturforsch. 28a, 1753 (1973)

(4) W.Sahm and A.Schwenk : Z.Naturforsch. 29a, 1763 (1974)

(5) W.Sahm and A.Schwenk : Phys.Lett. 51A, 357 (1975)

(6) K.Jucker, W.Sahm, and A.Schwenk : Z.Naturforsch. 31a, 1532 (1976)

(7) J.Kronenbitter and A.Schwenk : J.Magn.Res. 25, 147 (1977)

(8) A.Narath : Phys.Rev. 163, 232 (1967)
und erratum : Phys.Rev. 175, 696 (1968)

(9) H.M.McConnell and H.E.Weaver : J.Chem.Phys. 25, 307 (1956)

(10) T.Yamamoto, H.Haraguchi, and S.Fujiwara : J.Phys.Chem. 74, 4369 (1970)

(11) R.W.Mebs, G.C.Carter, B.J.Evans, and L.H.Bennet : Solid State Comm. 10, 769 (1972)

(12) P.D.Ellis, H.C.Walsh, and C.S.Peters : J.Magn.Res. 11, 426 (1973)

(13) W.C.Dickinson and T.F.Wimett : Phys.Rev. 75, 1769 (1949)

(14) J.C.Kotz, R.Schaeffer, and A.Clouse : Inorg.Chem. 6, 620 (1967)

(15) R.A.Kovar and G.L.Morgan : J.Am.Chem.Soc. 92, 5067 (1970)

(16) F.W.Wehrli : J.Magn.Res. 23, 181 (1976)

(17) F.Alder and F.C.Yu : Phys.Rev. 82, 105 (1951)

(18) M.Ellenberger and M.Villemin : C.R.Acad.Sci.Paris 266B, 1430 (1968)

(19) J.A.Magnusson and A.A.Bothner-By : $^{25}Mg$ nuclear resonance as a probe of $Mg^{2+}$ complex formation, In : Magnetic Resonances in Biological Research, p. 365. Editor :C.Franconi, London: Gordon and Breach Science Publishers 1971

(20) R.G.Bryant : J.Magn.Res. 6, 159 (1972)

(21) O.Lutz, A.Schwenk, and A.Uhl : Z.Naturforsch. 30a, 1122 (1975)

(22) L.Simeral and G.E.Maciel : J.Phys.Chem. 80, 552 (1976)

(23) C.D.Jeffries : Phys.Rev. 90, 1130 (1953)

(24) R.G.Bryant : J.Am.Chem.Soc. 91, 1870 (1969)

(25) C.D.Jeffries and P.B.Sogo : Phys.Rev. 91, 1286 (1953)

(26) J.Banck and A.Schwenk : Z.Phys. 265, 165 (1973)

(27) H.E.Walchli and T.J.Rowland : Phys.Rev. 102, 1334 (1956)

(28) O.Lutz : Phys.Lett. 29A, 58 (1969)

(29) G.A.Melson, D.J.Olszanski, and E.T.Roach : J.C.S.Chem. Comm. 6, 229 (1974) Comm. 1525

(30) E.Brun, J.Oeser, H.H.Staub, and C.G.Telschow : Phys.Rev. 93, 172 (1954)

(31) C.Hassler, J.Kronenbitter, and A.Schwenk : Z.Phys. A 280, 117 (1977)

(32) W.C.Dickinson : Phys.Rev. 76, 1414 (1949)

(33) R.E.Sheriff and D.Williams : Phys.Rev. 82, 651 (1951)

(34) K.Nakamura and K.Kawamura : Bull.Chem.Soc.Japan 44, 330 (1971)

(35) B.G.Silbernagel and J.H.Wernick : Phys.Rev. B 7, 4787 (1973)

(36) J.Reuben and Z.Luz : J.Phys.Chem. 80, 1357 (1975)

(37) J.Reuben : J.Am.Chem.Soc. 97, 3824 (1975)

(38) A.Haase : Zulassungsarbeit Tübingen 1977

(39) P.B.Sogo and C.D.Jeffries : Phys.Rev. 99, 613 (1955)

(40) O.Lutz and H.Oehler : Z.Naturforsch. 32a, 131 (1977)

(41) H.Krüger, O.Lutz, and H.Oehler : Phys.Lett. 62A, 131 (1977)

(42) O.Lutz and H.Oehler : Z.Phys. A ; zur Veröffentlichung angenommen.

(43) O.Lutz, H.Oehler, and P.Kroneck : Z.Phys. A : Zur Veröffentlichung angenommen.

(44) O.Lutz, H.Oehler, and P.Kroneck : Z.Naturforsch. ; Zur Veröffentlichung angenommen.

(45) G.H.Fuller : J.Phys.Chem.Ref.Data 5, 835 (1976)

(46) A.G.Redfield and R.K.Gupta : Adv.Magn.Res. 5, 81 (1971)

(47) E.O.Stejskal and J.Schaefer : J.Magn.Res. 14, 160 (1974)

(48) S.I.Parks and R.B.Johannesen : J.Magn.Res. 22, 265 (1976)

(49) P.A.Speight, K.R.Jeffrey, and J.A.Courtney : J.Phys.E Sci.Instr. 7, 801 (1974)

(50) R.Lenk and E.A.C.Lucken : Pure Apl.Chem. 40, 199 (1974)

(51) P.R.Locher : Phys.Rev. B 10, 801 (1974)

(52) H.E.Walchli : ORNL - 1775 (1954)

(53) R.V.Pound : Phys.Rev. 73, 523 (1948)

(54) A.Uhl : Dissertation Tübingen 1975

(55) F.Alder and F.C.Yu : Phys.Rev. 81, 1067 (1951)

(56) A.F.Volkov : J.Magn.Res. 11, 73 (1973)

(57) R.M.Williams and J.W.McGrath : Phys.Rev. 127, 184 (1962)

(58) S.Nakamura and H.Enokiya : J.Phys.Soc.Japan 18, 183 (1963)

(59) W.Sahm and A.Schwenk : Z.Naturforsch. 29a, 1754 (1974)

(60) C.Deverell, K.Schaumburg, and H.J.Bernstein : J.Chem.Phys. 49, 1276 (1968)

(61) A.R.Haase, M.A.Kerber, D.Kessler, J.Kronenbitter, H.Krüger, O.Lutz, M.Müller, and A.Nolle : Z.Naturforsch. 32a, 952 (1977)

(62) H.A.Christ, P.Diehl, H.-R.Schneider, and H.Dahn : Helv. Chim.Acta 44, 865 (1961)

(63) S.W.Rabideau and H.G.Hecht : J.Chem.Phys. 47, 544 (1967)

(64) J.Halliday, H.D.W.Hill, and R.E.Richards : Chem.Comm. 219, (1969)

(65) O.Lutz : Z.Naturforsch. 23a, 1202 (1968)

(66) C.Deverell and R.E.Richards : Mol.Phys. 10, 551 (1966)

(67) B.W.Epperlein, O.Lutz, and A.Schwenk : Z.Naturforsch. 30a, 955 (1975)

(68) J.Blaser, O.Lutz and W.Steinkilberg : Z.Naturforsch. 27a, 72 (1972)

(69) A.Nolle : Zur Veröffentlichung vorgesehen

(70) E.R.Cohen and B.N.Taylor : J.Phys.Ref.Data 2, 663 (1973)

(71) H.Figger, D.Schmitt, and S.Penselin in: La Structure Hyperfine Magnetic des Atomes et des Molecules, Colloque International du Centre National de la Recherche Scientifique, No. 164, Paris, June 1966

(72) L.Olschewski : Z.Phys. 249, 205 (1972)

(73) H.Wittke : Z.Phys. 116, 547 (1940)

(74) G.Breit and J.E.Rosenthal : Phys.Rev. 41, 459 (1932)

(75) A.Bohr and V.F.Weisskopf : Phys.Rev. 77, 94 (1950)

(76) Y.Ting and H.Lew : Phys.Rev. 105, 581 (1957)

(77) H.Bucka, J.Ney, and K.P.Wirtnik : Z.Phys. 202, 22 (1967)

(78) A.G.Blachmann, D.A.Landman, and A.Lurio : Phys.Rev. 181, 70 (1969)

(79) G.zu Putlitz : Ann.Phys. 11, 248 (1963)

(80) I.-J.Ma and G.zu Putlitz : Z.Phys. A 277, 107 (1976)

(81) W.Fischer, H.Hühnermann, K.Mandrek, and H.Ihle : Phys. Lett. 40B, 87 (1972)

(82) N.Bloembergen : Nuclear Magnetic Relaxation, Benjamin Inc. New York 1961 (S. 118 ff)

(83) H.Krüger and U.Meyer-Berghout : Z.Phys. 132, 171 (1952)

(84) G.H.Fuller and V.W.Cohen : Nuclear Data Tables A 5, 433 (1969)

(85) H.G.Hertz : Ber.Bunsengesell. 77, 531 (1973)

(86) H.J.Keller in : NMR Vol.2, Springer Verlag Berlin - Heidelberg und New-York 1970 (S 41ff) und Zitate hierin.

(87) R.W.King, T.J.Huttemann, and J.G.Verkade : Chem.Comm. 21, 561 (1965)

(88) E.R.Andrew, J.L.Carolan, and P.J.Randall : Phys.Lett. 35A, 435 (1971)

(89) H.J.Rosenberg and H.H.Stroke :Phys.Rev. A 5, 1992 (1972)

## Lebenslauf

Am 26.6.1945 wurde ich als Sohn des Arztes Dr. Horst Oehler und seiner Ehefrau Christel, geb. Klein, in Gießen geboren. Nach dem Besuch der Volksschule von 1951 bis 1954 ging ich auf das Goethegymnasium in Wetzlar, das ich 1965 mit dem Abitur verließ. Anschließend begann ich an der Universität Tübingen das Studium der Physik, hatte aber ab Oktober 1965 bis März 1967 meinen Grundwehrdienst abzuleisten. Im Anschluß daran setzte ich das Studium fort und bestand 1975 die Diplomhauptprüfung. Danach arbeitete ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. O. Lutz bis August 1978 an der Dissertation mit dem Titel :"Magnetische Kernresonanzuntersuchungen an den Kernen $^{17}O$, $^{63}Cu$, $^{65}Cu$, $^{135}Ba$, $^{137}Ba$, $^{138}La$ und $^{139}La$ ."
Seit 1975 bin ich mit der Lehrerin Hannelore Kasten verheiratet und wir haben eine Tochter Daniela.

Meine akademischen Lehrer an der Universität Tübingen waren die Herrn Professoren und Dozenten:
Baumann, Jönsson, Krüger, Lenz, Lutz, Mack, Möllenstedt, Mühleisen, Pfister, Schief, Sommer, Speidel, Stumpf, Wildermuth, Wittern (Physik), Betsch, Ibisch, Reimer, Wielandt, Wolf, Zeller (Mathematik), Müller und Rüdorff (Chemie).

Sprint-Druck GmbH
7000 Stuttgart 30
Wiener Str. 117
Tel. 0711/81 26 69